

**PHOTOCURABLE OLIGOMER, RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME, AND ITS CURED ARTICLE****Publication number:** JP5112737**Publication date:** 1993-05-07**Inventor:** YOKOSHIMA MINORU**Applicant:** NIPPON KAYAKU KK**Classification:****- international:** C09D4/06; C09D4/02; C09D11/10; C09D4/06;  
C09D4/02; C09D11/10; (IPC1-7): C09D4/06; C09D11/10**- european:****Application number:** JP19910299611 19911021**Priority number(s):** JP19910299611 19911021**Report a data error here****Abstract of JP5112737**

**PURPOSE:** To obtain a photocurable oligomer which gives a printing ink excellent in gloss, pigment dispersion, printability, etc., by reacting a specific compd. with rosin. **CONSTITUTION:** A photocurable oligomer is prep'd. by reacting a compd. of formula I (wherein R is H or CH<sub>3</sub>) (e.g. a compd. of formula II or III) with rosin. The type of rosin used is determined considering the rate of ultraviolet curing of the resulting ink, the hue of the oligomer, etc., and usually rosins with conjugated double bonds stabilized, such as a hydrogenated rosin or a disproportionated rosin, are suitable. The oligomer can be used for various applications by utilizing its photocurability and gives, when used as a binder, a printing ink excellent in gloss, pigment dispersion, printability, etc., in comparison with conventional solvent-based printing inks.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

【物件名】 刊行物 5

## 【添付書類】



刊行物 5

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-112737

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

(51)Int.Cl.  
C 0 9 D 4/06  
11/10

識別記号  
PDR  
PTV  
PTY

序内整理番号

7921-4J

7415-4J

7415-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全8頁)

(21)出願番号

特願平3-299611

(22)出願日

平成3年(1991)10月21日

(71)出願人

000004028

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者

横島 実

茨城県取手市井野2291

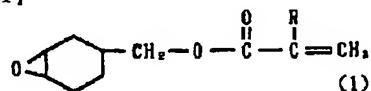
(54)【発明の名称】 光硬化性オリゴマー、これを用いた樹脂組成物及びその硬化物

## (57)【要約】

【目的】新規な光硬化性オリゴマーを用いることにより光沢、顔料分散性、印刷適性に優れた樹脂組成物を提供すること。

【構成】下記式(1)で表される化合物とロジンとの反応物である光硬化性オリゴマー及びこれを含有する樹脂組成物並びにその硬化物。

## 【化1】

(式中、RはH又はCH<sub>3</sub>である。)

(2)

特開平5-112737

2

\* ない状況にある。

【0004】 例えば、不飽和エポキシ樹脂として、ビスフェノールAのエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応物が知られているが、これを用いて紫外線硬化型インキを調製したばあいには印刷適性のうち、殊にインキの乳化やミスチング現象が頭著に認められるという欠点がある。そのため、優れた印刷適性を有する紫外線硬化性インキを提供しうる新規なオリゴマーの開発が要望されている。

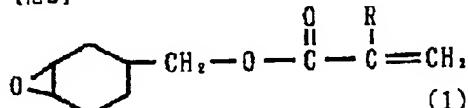
10 [0005]

【課題を解決するための手段】 本発明は従来技術では解決しえなかつた前記課題を解決するためになされたものである。本発明者らは、印刷適性のほか、硬化速度、機上安定性などを考慮して、これら諸性能を満足することができる優れた光硬化性オリゴマーを開発すべく試験研究を重ねた結果、ロジン成分を側鎖に有する特定のオリゴマーを用いることにより、前記課題を解決しうることを見出した。即ち、本発明は、

1. 式(1)で表される化合物

【0006】

【化2】



【0007】 (式中R、H又はCH<sub>3</sub>である。)とロジンとの反応物である光硬化性オリゴマー、

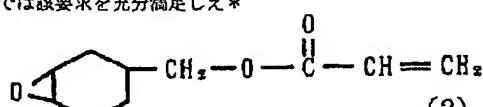
2. 第1項記載の光硬化性オリゴマーを含有することを特徴とする樹脂組成物、

3. 第2項記載の樹脂組成物の硬化物、に関する。

【0008】 本発明の新規な光硬化性オリゴマーは、前述式(1)で表される化合物とロジンとを反応させることにより得ることができる。式(1)で表される化合物の具体例としては、

【0009】

【化3】

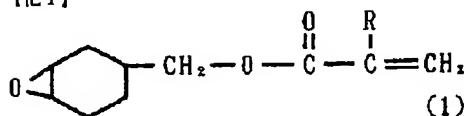


【0010】を挙げることができる。ロジン類は、得られるインキの紫外線硬化速度、光硬化性オリゴマーの色調などを考慮して決定され、通常は水素化ロジン、不均化ロジンなどの共役二重結合を安定化処理したロジンが適当である。例えば、荒川化学工業(株)製、商品名、ハイペール(水添ロジン)、KR-610(無色ロジン)等を挙げることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される化合物

【化1】



(式中、RはH又はCH<sub>3</sub>である。)とロジンとの反応物である光硬化性オリゴマー。

【請求項2】 請求項1記載の光硬化性オリゴマーを含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項3】 請求項2記載の樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な光硬化性オリゴマー、これを用いた樹脂組成物及びその硬化物に関する。さらに詳しくは、紫外線硬化性を有するオリゴマーであって、とくに印刷インキ用バインダーに適する光硬化性オリゴマー、これを用いた樹脂組成物及び硬化物に関する。

【0002】

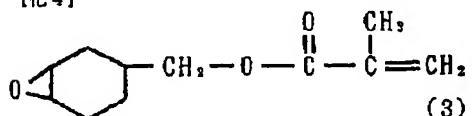
【従来の技術】 紫外線硬化型インキは、通常はエポキシ樹脂とアクリル酸とを反応してえられる不飽和エポキシ樹脂エステルなどにトリメチロールプロパントリアクリレートなどの反応性希釈剤、光重合開始剤、および顔料などを適宜配合して得られる組成物として知られている。この中、不飽和エポキシ樹脂エステル、不飽和ポリエステル等はインキ用バインダー中のオリゴマーとして位置づけられているが、該オリゴマーは光沢、顔料分散性、粘度、印刷適性、硬化速度などのえられるインキ諸特性に密接に関連するため前記構成成分のなかでもとくに重要である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 近年、紫外線硬化型インキであっても従来の溶剤型インキと同程度の印刷適性を有することが要求され、従来の多官能性オリゴマーである不飽和エポキシ樹脂などでは該要求を充分満足しえ\*

【0010】

【化4】



20

30

50

(3)

3

【0012】式(1)で表される化合物とロジンとの反応は、ロジン類のカルボキシル基の1当量に対して式(1)で表される化合物を好ましくは約0.9~1.5当量、特に好ましくは約0.95~1.1当量となる比で行う。反応を促進させるために触媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルfosfin等)を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.1~1.0重量%、特に好ましくは0.3~5重量%である。反応中の重合を防止するために、重合防止剤(例えば、メトキノン、ハイドロキノン、フェノチアジン等)を使用するのが好ましく、その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.05~0.5重量%である。反応温度は好ましくは60~150℃、特に好ましくは80~120℃である。又、反応時間は好ましくは5~60時間、特に好ましくは10~50時間である。

【0013】本発明の樹脂組成物は光硬化性オリゴマーが高粘度な為に必要に応じて粘度降下を目的として反応性希釈剤を本発明の光硬化性オリゴマー100重量部に対して通常20~700重量部の範囲で使用する。該反応性希釈剤としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロピレンジリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオベンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAテトラエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFテトラエトキシジ(メタ)アクリレート、トリメチロールブロバントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールブロバントリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールブロバンテトラ(メタ)アクリレート、トリシクロデカシメチロールジ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ及びベンタ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これら反応性希釈剤を1種もしくは2種以上用いることができる。

【0014】本発明の樹脂組成物を印刷、インキ用バインダーとして使用する場合には、更に必要に応じて、ファストエロー、ベンジンエロー、レーキレッド4R、レーキレッドC、ブリリアントカーミン6B、フタロシアニンブルー、チタン白、カーボンブラック等の顔料を、本発明の樹脂組成物中、通常50重量%以下で分散\*

特開平5-112737

4

\*して使用することができる。さらに、アルミナ、ケイ素等の体質顔料を分散して使用してもよい。また、紫外線の様な比較的低エネルギーの活性エネルギー線を硬化エネルギー線として利用する際には、ベンゾフェノン、チオキサントン、ベンゾインエチルエーテル、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-ブロバン-1-オノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルブロバン-1-オノン等の光重合開始剤を樹脂組成物中通常0.5~20重量%、さらに必要に応じて脂肪族あるいは芳香族アミンあるいは4,4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等を樹脂組成物中0.1~1.0重量%、促進剤として使用することができる。

【0015】さらに、本発明の樹脂組成物として、本発明の光硬化性オリゴマーの他に、従来より知られているエポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等を一部併用することもできる。本発明の樹脂組成物はさらに前記反応性希釈剤等をさらに加えて低粘度化すること等によって塗料、接着剤、ソルダーレジスト、オーバープリントワニス等として使用することができ、さらに成形用材料として使用することもできる。本発明の樹脂組成物は各成分を均一に混合することにより得ることができる。本発明の樹脂組成物の硬化物は常法により紫外線又は電子線を照射して硬化させることにより得ることができる。

【0016】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。実施例中、部は重量部を示す。

実施例1

無色ロジン(荒川化学工業(株)製、KR-610、不均化ロジン、酸価(mgKOH/g)170)200部、前記式(2)の化合物115部、メチルトリエチルアンモニウムクロライド1.14部及びメトキノン0.3部を仕込み、9.5℃に昇温し、9.5℃で反応を行う。反応混合液の酸価(mgKOH/g)が5以下になるまで反応を行い(約2.5時間)本発明の光硬化性オリゴマー(生成物A)を得た。得られた生成物Aは、常温で固体で淡黄色透明であった。得られた生成物の高分解能核磁気共鳴(NMR)により測定を行った結果を下記に示す。

【0017】

No.	PPM	No.	PPM
1	166.220	9	124.251
2	166.160	10	124.032
3	146.713	11	77.484
4	145.733	12	77.061
5	130.712	13	76.636
6	128.419	14	72.913
7	128.310	15	72.832
8	127.001	16	71.989

(4)

No.	PPM	No.	PPM
17	71. 707	45	36. 872
18	71. 662	46	36. 741
19	68. 352	47	36. 695
20	68. 181	48	36. 555
21	68. 040	49	36. 346
22	67. 493	50	36. 243
23	67. 274	51	35. 390
24	67. 225	52	34. 434
25	67. 138	53	33. 454
26	67. 070	54	33. 338
27	67. 028	55	33. 092
28	56. 260	56	32. 808
29	49. 989	57	32. 611
30	47. 785	58	32. 125
31	47. 713	59	32. 021
32	46. 521	60	31. 839
33	45. 114	61	31. 790
34	44. 224	62	31. 738
35	43. 661	63	30. 800
36	40. 462	64	30. 724
37	40. 379	65	30. 355
38	38. 423	66	29. 832
39	38. 226	67	28. 785
40	38. 137	68	28. 709
41	37. 970	69	28. 635
42	37. 167	70	27. 834
43	37. 053	71	27. 131
44	37. 014	72	26. 087

特開平5-112737

6

No.	PPM	(5)	特開平5-112737
			8
73	25. 396		* ラメチルシランを用いて溶媒は重クロロホルムを用いて プロトンデカップリング法で行った。
74	24. 812		【0019】実施例2
75	24. 625		無色ロジン(荒川化学工業(株)製、KR-610、不 均化ロジン、酸価(mgKOH/g)170)200部、前記式 (3)の化合物124部、トリフェニルホスフィン1.
76	24. 426		16部及びメトキノン0.32部を仕込み、95℃で反 応を行い(約25時間)本発明の光硬化性オリゴマー
77	23. 968		(生成物B)を得た。生成物Bは常温で固体で、淡黄色
78	23. 902	10	透明であった。
79	22. 748		N. M. R. の測定結果
80	21. 823		【0020】
81	21. 708		
82	21. 622		
83	21. 369		
84	21. 302		
85	19. 826		
86	19. 774		
87	19. 594		
88	19. 312		
89	19. 046		
90	18. 627		
91	18. 192	20	
92	18. 090		
93	16. 828		
94	16. 587		
95	14. 635		
96	14. 522		
97	0		

【0018】なお、上記の測定は、基準物質としてテト\*

No.	PPM	No.	PPM
1	178. 358	20	77. 054
2	178. 000	21	76. 631
3	167. 483	22	72. 950
4	167. 418	23	72. 874
5	167. 369	24	72. 498
6	146. 708	25	71. 996
7	145. 747	26	71. 901
8	137. 499	27	71. 733
9	136. 358	28	68. 428
10	136. 324	29	68. 215
11	136. 268	30	67. 596
12	134. 508	31	67. 526
13	127. 018	32	67. 342
14	125. 944	33	67. 278
15	125. 613	34	67. 210
16	125. 473	35	67. 136
17	124. 269	36	56. 843
18	124. 032	37	56. 300
19	77. 477	38	56. 230
No.	PPM	No.	PPM
39	50. 105	66	36. 248
40	50. 023	67	35. 592

		(6)		特開平5-112737	
9				10	
4 1	4 8. 0 6 2	6 8		3 5. 3 9 0	
4 2	4 7. 7 8 9	6 9		3 4. 4 3 7	
4 3	4 7. 7 1 3	7 0		3 3. 4 5 8	
4 4	4 6. 5 5 9	7 1		3 3. 3 4 3	
4 5	4 6. 5 1 0	7 2		3 3. 0 9 8	
4 6	4 5. 1 7 2	7 3		3 2. 8 1 3	
4 7	4 5. 0 7 4	7 4		3 2. 6 2 1	
4 8	4 4. 2 2 6	7 5		3 2. 2 7 0	
4 9	4 3. 6 7 3	7 6		3 2. 1 8 8	
5 0	4 3. 6 4 6	7 7		3 2. 1 1 2	
5 1	4 0. 4 6 2	7 8		3 2. 0 3 6	
5 2	4 0. 3 7 4	7 9		3 1. 8 6 6	
5 3	3 8. 5 4 6	8 0		3 1. 7 9 3	
5 4	3 8. 4 0 8	8 1		3 0. 8 4 4	
5 5	3 8. 2 1 1	8 2		3 0. 7 9 0	
5 6	3 8. 1 5 2	8 3		3 0. 3 8 2	
5 7	3 7. 9 7 3	8 4		2 9. 8 3 4	
5 8	3 7. 1 5 0	8 5		2 8. 8 2 1	
5 9	3 7. 0 5 9	8 6		2 8. 7 2 8	
6 0	3 7. 0 1 4	8 7		2 8. 4 7 0	
6 1	3 6. 9 4 0	8 8		2 7. 9 9 9	
6 2	3 6. 7 3 2	8 9		2 7. 8 8 3	
6 3	3 6. 6 5 3	9 0		2 7. 1 8 8	
6 4	3 6. 5 5 8	9 1		2 6. 0 9 2	
6 5	3 6. 3 4 9	9 2		2 5. 4 0 1	

(7)

特開平5-112737

No.	PPM	11	12
93	24.816		* ちに80W/cm、高圧水銀ランプで10cmの距離から紫外線を照射した後、R I テスターにより両面特アート紙を圧着し、インキが付着しなくなるまで要した照射時間(秒)を硬化時間として求める。
94	24.715		
95	24.634		
96	24.636		
97	23.963		原インキおよび乳化インキの光沢：上記でえられた硬化後の印刷物の光沢（原インキ光沢）を肉眼観察して評価する。
98	22.775		
99	21.819		
100	21.725		【0023】またインキ0.6gと湿し水とをR I テスターで乳化させ水切りした後、カルトン紙に展色し、原
101	21.625		10 インキ光沢の測定時と同一条件で硬化し、硬化後の印刷面の光沢を乳化インキの光沢とし、同様に肉眼で観察し下記の基準により評価する。
102	21.373		◎：非常に良好（印刷面が平滑であり、非常に艶がある。）
103	21.303		○：良好（印刷面に艶がある）
104	19.830		△：○と×の中間
105	19.597		×
106	19.317		：不良（印刷面に艶がなく、光を当ても反射しない）
107	19.047		【0024】
108	18.632		20 ミスチング：インコメーターのロールの前に紙を置きインキが付着したロールを1200回転させてインキをミスチングさせ、紙面に飛散したインキの状態を肉眼で観察し下記の基準で評価する。
109	18.342		○：少ない（使用適当）
110	18.253		×：多い（使用不適当）
111	18.199		洗浄性：インキの付着したインコメーターのロールの灯油による洗浄性を評価する。
112	18.101		プロンジング：R I テスターを用いてカルトン紙に展色し、1時間室温で放置した後、硬化性試験と同様な条件で紫外線を0.5秒照射して硬化させ、肉眼で観察して下記の基準により評価する。
113	17.832		○：展色直後硬化した試料と比較し、同等の色調
114	16.845		×：顔料とビヒクルの分離がみられ、反射光が金色を呈する。
115	16.617		【0025】
116	14.645		
117	14.527		
118	0.337		
119	0.002		

## 【0021】応用実施例1～5、比較例1

表1に示す様な組成比（数値は重量部を示す。）にて3本ロールミルを用いて混練し、調整し印刷インキ用樹脂組成物を得た。そして該組成物のインキ性能評価を行つた。

## 【0022】インキ性能評価方法

硬化性（硬化時間）：インキ0.6gをR I テスター（（株）明製作所製）を用いてカルトン紙に展色し、直\*

30 \* ちに80W/cm、高圧水銀ランプで10cmの距離から紫外線を照射した後、R I テスターにより両面特アート紙を圧着し、インキが付着しなくなるまで要した照射時間(秒)を硬化時間として求める。

原インキおよび乳化インキの光沢：上記でえられた硬化後の印刷物の光沢（原インキ光沢）を肉眼観察して評価する。

ミスチング：インコメーターのロールの前に紙を置きインキが付着したロールを1200回転させてインキをミスチングさせ、紙面に飛散したインキの状態を肉眼で観察し下記の基準で評価する。

○：少ない（使用適当）

×：多い（使用不適当）

洗浄性：インキの付着したインコメーターのロールの灯油による洗浄性を評価する。

プロンジング：R I テスターを用いてカルトン紙に展色し、1時間室温で放置した後、硬化性試験と同様な条件で紫外線を0.5秒照射して硬化させ、肉眼で観察して下記の基準により評価する。

○：展色直後硬化した試料と比較し、同等の色調

×：顔料とビヒクルの分離がみられ、反射光が金色を呈する。

## 【0025】

表1

	生成物A	実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
	生成物B		40	30	50	36	45	
	KAYARAD R-114	* 1					40	36
	〃 FM-300	* 2	29			29	29	
	T-1420	* 3		34				33
	TMPTA	* 4			19	19		
	イルガキュア-907	* 5	6	6	6	6	6	6
	KAYACURE DETX	* 6	1	1	1	1	1	1
	カーミン6B	* 7	24	24	24	24	24	24
	硬化時間(秒)		0.4	0.3	0.4	0.5	0.4	0.3
	原インキ光沢	◎	◎	◎	◎	◎	○	○

13

乳化インキ光沢

(8) |

ミスチング

◎ ◎ ◎ ◎ ◎

洗净性

○ ○ ○ ○ ○

プロンジング

△ △

○ ○ ○ ○ ○

× ×  
不良 不良

○ ○ ○ ○ ○

× ×

【0026】注 \*1 KAYARAD R-114 : 油化シエル  
エボキシ (株) 製

エビコート828 のアクリル酸エステル化物。

\*2 KAYARAD FM-300 : ビスフェノールAのテトラエ

トキシジアクリレート、日本化薬 (株) 製

\*3 KAYARAD T-1420 : ジトリメチロールプロパンテ 10

トラアクリレート

日本化薬 (株) 製

\*4 KAYARAD TMPTA : トリメチロールプロパントリ

アクリレート、日本化薬 (株) 製

\*5 イルガキュア-907 : チバ・ガイギー社製、光

重合開始剤。

\*6 KAYACURE DETX : 日本化薬 (株) 製、光重合開

14

特開平5-112737

始剤。

\*7 カーミン6B : アゾ系紅顔料。

【0027】表から明らかなように、本発明の樹脂組成物は光沢、印刷適性（ミスチング、洗净性、プロンジング等）に優れている。

【0028】

【発明の効果】本発明の光硬化性オリゴマーは、その光硬化性を利用することにより広範囲な用途に適用することができ、特に印刷インキ用ペインダーとして使用した場合には、得られた印刷インキの光沢、顔料分散性、印刷適性などの点で従来の溶剤型印刷インキと比較して優れた利点を有する。